

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/087983 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 2/02,  
2/06, 2/28, C22C 38/00, C21D 9/46

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004533

(22) 国際出願日: 2004年3月30日 (30.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-094728 2003年3月31日 (31.03.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目

(6) 6番3号 Tokyo (JP). ユジノール (USINOR) [FR/FR]; F92800 ピュトー、クール・バルミー・11/13、ラ・デファンス・7、イムーブル “ラ・パシフィク” Puteaux (FR).

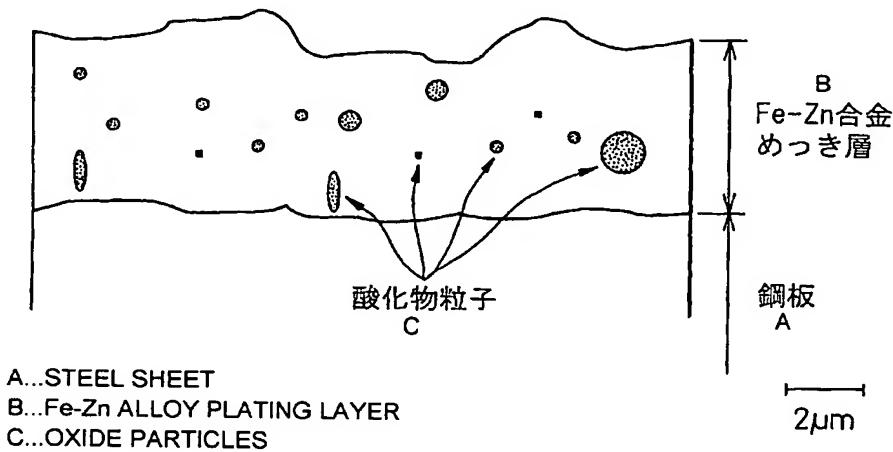
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田中 幸基 (TANAKA, Koki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 池松 陽一 (IKEMATSU, Yoichi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 林 俊一 (HAYASHI, Shunichi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 澤田 英明 (SAWADA, Hideaki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術

[続葉有]

(54) Title: HOT DIP ALLOYED ZINC COATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 合金化溶融亜鉛めっき鋼板、およびその製造方法



WO 2004/087983 A1

(57) Abstract: A hot dip alloyed zinc coated steel sheet, characterized in that it comprises a steel sheet containing, in mass %, 0.05 to 0.40 % of C, 0.2 to 3.0 % of Si, 0.1 to 2.5 % of Mn, and the balanced amount of Fe and inevitable impurities, and, formed on the surface thereof, an alloyed Zn plating layer containing 7 to 15 mass % of Fe, 0.01 to 1 mass % of Al, and the balanced amount of Zn and inevitable impurities, wherein the plating layer further contains, alone or in combination, particles of one or more oxides selected from among an Al oxide, an Si oxide, an Mn oxide and a composite oxide thereof; and a method for producing the hot dip alloyed zinc coated steel sheet. The coated steel sheet has a proportion of the area of the portion, wherein Fe and Zn in the coating layer do not form an alloy, of less than 10 % relative to the total area of the steel sheet and thus is excellent in both of strength and formability, and can be produced by the use of a conventional continuous apparatus for zinc hot dip galvanizing with no modification and no additional devices at a low cost.

(57) 要約: 本発明は、めっき層中のFeとZnの合金相の未形成部分の占める面積が、鋼板全体の面積の10%未満であり、強度と成形性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板と、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、連続式亜鉛めっき製造設備で製造するにあ

[続葉有]



開発本部内 Chiba (JP). 高橋 彰 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 本田 和彦 (HONDA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 末廣 正芳 (SUEHIRO, Masayoshi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 高田 良久 (TAKADA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒8048501 福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

たり、設備改造や工程を加えることなく低コストで製造する方法を提供するもので、C:0.05~0.40%、Si:0.2~3.0%、Mn:0.1~2.5%含有し、残部をFeおよび不可避的不純物からなる鋼板の表面に、Fe濃度が7~15質量%、Al濃度が0.01~1質量%で、残部がZnと不可避的不純物からなるZn合金めっき層を有し、さらに、このめっき層中にAl酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、及びそれらの複合酸化物から選ばれる一種以上の酸化物粒子を、単独または複合して含有することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

## 明細書

## 合金化溶融亜鉛めっき鋼板、およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、自動車、建材および電気製品の部材として利用できる高強度の合金化溶融亜鉛めっき鋼板、およびその製造方法に関する。

## 背景技術

自動車業界では、環境対策のための車体軽量化と衝突安全性を両立させるため、成形性と高強度の両方の特性を兼ね備えた鋼板に対する要求が高まっている。

このようなニーズに対し、特開平5-59429号公報には、鋼板組織をフェライト相、ベイナイト相、オーステナイト相の3相が混合した組織とし、成型加工時に残留オーステナイトがマルテンサイトに変態することで高延性を示す変態誘起塑性を利用した鋼板が開示されている。この種の鋼板は、鋼中に、例えば、質量%でC:0.05~0.4%、Si:0.2~3.0%、Mn:0.1~2.5%添加し、2相域で焼鈍後、冷却過程の温度パターンを制御することで複合組織を形成しており、高価な合金元素を用いることなく特性が出せるという特徴を有する。

この鋼板に、連続溶融亜鉛めっき設備で亜鉛めっきを施す場合には、通常、鋼板表面を脱脂処理し、表面の清浄化を行い、次に、上述した組織の形成を目的として、無酸化炉で加熱して、鋼板表面に50nm~1μm程度の厚さの酸化鉄層を形成した後、還元炉で焼鈍して前記酸化鉄層を還元し、続いて溶融亜鉛めっき浴に浸漬して亜鉛

めっきを施す。合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合には、前記工程でめっき浴浸漬後、さらに鋼板を400～600℃程度の温度に保持して亜鉛と鉄を合金化し、めっき層をFeとZnの合金相である $\delta_1$ 相にする。

しかし、前記鋼板は、通常の深絞り用冷延鋼板などと比較すると、易酸化性の元素であるSiとMnの含有量が多いため、上述した一連の工程で行われる熱処理において、鋼板表面にSi酸化物やMn酸化物やSiとMnの複合酸化物が形成されやすいという問題がある。だが工業的規模の設備において、加熱工程の雰囲気の酸素ポテンシャルをSiやMnが酸化されないような程度にまで低減することは困難であるため、鋼板表面におけるSi, Mnの酸化物形成は実質的に避けられない現象である。そして、鋼板表面にSi酸化層やMn酸化層が形成されると、合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造時の合金化工程において、ZnとFeとの合金化が阻害され、Fe-Zn合金相が未形成の部分が残るという問題があった。

この問題の解決策として容易に考えられる方法は、合金化処理温度を高めに設定してFeとZnの合金化を促進することであるが、合金化処理温度である450～600℃では、鋼板中のオーステナイトの変態も起こるため、合金化処理温度を高めに設定した場合、保持時間によっては、鋼板組織がフェライト相、ベイナイト相、オーステナイト相の3相が混合した組織という所望の混合組織とはならず、その結果、目的とする鋼板の成形性と強度が確保できない場合があるという問題があった。

この問題に対して、特開昭55-122865号公報では、連続溶融亜鉛めっき工程での無酸化炉による加熱処理工程において、鋼板表面に40～1000nmの酸化鉄層を形成することにより、還元工程でのSiやMnの外方拡散を防止し、Si酸化層の形成を抑制してめっき性を改善す

る方法が開示されている。しかし、この方法では、酸化鉄層の厚さに対して、還元時間が長すぎれば鋼板表面でSiが濃化してSi酸化層が形成され、還元時間が短すぎれば鋼板表面に酸化鉄が残存して、めっき性の不良、すなわちFeとZnの合金相の未形成部分ができるという問題があった。また、最近の連続式溶融亜鉛めっき設備では、無酸化炉を用いずに輻射式加熱炉を用いた焼鈍方式が主流になりつつあり、このような設備では、前記方法は適用できないという問題があった。

また、特開2000-309824号公報では、焼鈍時のSiやMnの選択酸化を防ぐ方法として、鋼板を熱間圧延した後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中で650～950℃の温度範囲で熱処理を施すことによって、地鉄表層部に十分な内部酸化層を形成する方法が開示されている。しかし、この方法では、従来の連続溶融亜鉛めっき工程に加えて、さらに、内部酸化層を形成するための熱処理工程と酸洗処理工程が必要となるため、製造コストの上昇を招くという問題があった。また、内部酸化層を有するめっき鋼板は、めっき層が剥離しやすいという問題もあった。

## 発明の開示

上記問題に鑑み、本発明では、めっき層中のFeとZnの合金相の未形成部分の占める面積が、鋼板全体の面積の10%未満であり、強度と成形性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを課題とする。さらに、従来の連続式溶融亜鉛めっき製造設備に設備改造や工程を加えることなく、低成本で上記合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法を提供することを課題とする。

上記問題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、めっき層中に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、AlとSiの複合酸

化物、AlとMnの複合酸化物、SiとMnの複合酸化物、AlとSiとMnの複合酸化物から選ばれる一種以上の酸化物粒子を、単独または複合して含有させることによって、めっき層の合金化が促進され、鋼板全面に渡って均一な合金化が得られることを新たに見出し、めっき層中のFeとZnの合金相の未形成部分の占める面積が、鋼板全体の面積の10%未満であり、強度と成形性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供できることを可能とした。

めっき層中に酸化物粒子を添加することによってめっき層の合金化が促進され、鋼板全体に渡って均一な合金層が得られることの根本的な原因は不明であるが、本発明者らは鋭意検討を続けた結果、めっき層を上記の構造とすることで、Fe-Znの合金化が鋼板全面に渡って均一に起こることを見出したのである。

また、本発明者らは、上述の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、連続式溶融亜鉛めっき設備の再結晶焼鈍工程において、還元炉内の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 ( $PH_2O/PH_2$ ) を加熱温度T (°C) に対して、 $1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4}$  以上  $6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$  以下となるように調整して、鋼板の表面から $1.0 \mu m$ までの深さの領域に内部酸化物を形成した後、次いで、溶融亜鉛めっき処理、合金化処理を順に行うことにより得られることを見出した。本発明は以下をその要旨とする。

(1) 質量%で、

C : 0.05~0.40%、

Si : 0.2~3.0%、

Mn : 0.1~2.5%を含有し、さらに、

P : 0.001~0.05%、

S : 0.001~0.05%、

Al : 0.01%以上2%以下、

B : 0.0005% 以上 0.01% 未満、

Ti : 0.01% 以上 0.1% 未満、

V : 0.01% 以上 0.3% 未満、

Cr : 0.01% 以上 1% 未満、

Nb : 0.01% 以上 0.1% 未満、

Ni : 0.01% 以上 2.0% 未満、

Cu : 0.01% 以上 2.0% 未満、

Co : 0.01% 以上 2.0% 未満、

Mo : 0.01% 以上 2.0% 未満

のうちの 1 種又は 2 種以上を含有し、残部を Fe および不可避的不純物からなる鋼板の表面に、Fe 濃度が 7 ~ 15 質量%、Al 濃度が 0.01 ~ 1 質量% で、残部が Zn と不可避的不純物からなる Zn 合金めっき層を有し、さらに、該めっき層中に Al 酸化物、Si 酸化物、Mn 酸化物、Al と Si の複合酸化物、Al と Mn の複合酸化物、Si と Mn の複合酸化物、Al と Si と Mn の複合酸化物から選ばれる一種以上の酸化物粒子を、単独または複合して含有することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートのいずれか一種以上であることを特徴とする (1) に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(3) 前記酸化物の粒子径の平均直径が、0.01 ~ 1  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする (1) に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(4) 前記鋼板の組織が、フェライト相、ベイナイト相、および残留オーステナイト相の複合組織を有することを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかの項に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(5) (1) に記載の成分からなる鋼板を、連続式溶融亜鉛めっき設備により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、該設備の還元炉における再結晶焼鈍工程での加熱温度  $T$  を  $650^{\circ}\text{C}$  以上  $900^{\circ}\text{C}$  以下とし、さらに、該還元炉の雰囲気の水蒸気分圧  $\text{PH}_2\text{O}$  と水素分圧  $\text{PH}_2$  との比  $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$  が、 $1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4}$  以上  $6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$  以下を満足する雰囲気に鋼板を通板して、鋼板の表面から  $1.0 \mu\text{m}$  までの深さの領域に内部酸化物を形成し、次いで、溶融亜鉛めっき処理、合金化処理を順に行うことを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(6) 前記内部酸化物が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートから選ばれる一種以上であることを特徴とする (5) に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(7) 前記酸化物の粒子径の平均直径が  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  であることを特徴とする (5) に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(8) 前記鋼板の組織が、フェライト相、ベイナイト相、および残留オーステナイト相の複合組織を有することを特徴とする (5) ~ (7) のいずれかの項に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面の一例を示す模式図である。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、優れたプレス成形性と強度の両方を兼ね備え、且つ、めっき層におけるFe-Zn合金相の未形成部分の占める面積が、鋼板全体の面積の10%未満であることを特徴とする。

この特徴を付与するには、まず、鋼板自体の延性と強度を確保するため、鋼板成分として、質量%で、C:0.05~0.40%、Si:0.2~3.0%、Mn:0.1~2.5%、残部はFeおよび不可避的不純物とし、鋼板の組織をフェライト相、ベイナイト相、オーステナイト相を含有する複相組織とした。なお、本発明で規定する鋼組成の含有量はいずれも質量%である。

本発明に用いる合金化溶融亜鉛めっき鋼板の鋼板母材の各添加元素の添加理由を以下に述べる。

Cは、鋼板のオーステナイト相を安定化するために添加する元素である。Cの含有量が、0.05%未満ではその効果が期待できず、また0.40%を超えると、溶接性を悪化させるなどの本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する上で悪影響があるので、その含有量は0.05%以上0.4%以下とした。

Siは、Cをオーステナイト相へ濃化させる作用によりオーステナイト相を室温においても安定に存在させるために必要な元素である。その含有量が、0.2%未満ではその効果は期待できず、3.0%超では内部酸化膜が厚く形成されてめっきの剥離をまねくので、Si含有量を0.2%以上3.0%以下とした。

Mnは、熱処理過程でオーステナイトがパーライトに変化するのを防止するために必要な元素である。その含有量が、0.1%未満ではその効果はなく、2.5%超では溶接部が破断するなど、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する上での悪影響があるので、含有す

るMnの濃度は0.1%以上2.5%以下とした。

本発明の鋼板母材は、基本的には上記の元素を含有するものであるが、添加される元素はこれらの元素だけに限定されるものでなく、鋼板の諸特性を改善する効果があることが既に公知であるような元素、例えば、プレス成形性を高める効果のあるAlを含有しても良い。鋼板のプレス成形性を高めるために必要なAl量は、0.01%以上であることが望ましいが、Alの過剰な添加はめっき性の劣化や介在物の増加を招くので、Alの含有量は2%以下が望ましい。

また、本発明においては、P:0.001~0.05%, S:0.001~0.05%を含有してもよい。

Pは鋼板の強度を上げる元素として必要な強度レベルに応じて添加することが好ましい。添加量が多いと粒界へ偏析し、局部延性を劣化させるので上限は0.05%とすることが好ましい。下限を好ましくは0.001%としたのは、これ以上低減させることは製鋼段階での精錬時のコストアップにつながるためである。

SはMnSを生成することで局部延性、溶接性を劣化させる元素で、鋼中に存在しない方が好ましい元素であるので上限を0.05%とすることが好ましい。下限はPと同様に製鋼段階での精錬時のコストアップから0.001%とすることが好ましい。

更に、例えば、焼入れ向上効果のあるB, Ti, V, Cr, Nbのうち1種または2種以上を、Bを0.0005%以上0.01%未満、Tiを0.01%以上0.1%未満、Vを0.01%以上0.3%未満、Crを0.01%以上1%未満、Nbを0.01%以上0.1%未満含有してもよい。これらの元素は、鋼板の焼入れ性の向上を期待して添加するもので、それぞれ上記の含有濃度未満では焼入れ性の改善効果が期待できない。また、それぞれ上記の含有濃度の上限以上に含有しても良いが、効果が飽和し、コストに見合うだけの焼入れ性改善効果は期待できなくなる。

また、例えば、強度改善効果のあるNi, Cu, Co, Moなどを0.01%以上2.0%未満含有しても良い。これらの元素は、強度改善効果を期待して添加するもので、規定の濃度未満では強度改善効果が期待できず、一方、過剰のNi, Cu, Co, Moの含有は、強度の過剰や合金コストの上昇につながる。また、Nなどの一般的な不可避元素を含有していても良い。

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板に、室温での加工誘起変態による優れた加工性と強度を付与するため、鋼板の組織はフィライト相、オーステナイト相およびベイナイト相の3相からなる複相組織とした。

本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層の組成は、質量%で、Fe濃度が7～15%、Al濃度が0.01～1%で、残部がZnと不可避的不純物からなる組成とした。

この理由は、Feについては、めっき層のFe濃度が、7%未満では化成処理不良となり、15%超では加工によるめっきの剥離が起こるからである。Alについては、めっき層中のAl含有量が、0.01%未満ではFeとZnの合金化が過剰となり、1%超では耐食性が劣化するからである。また、めっきの目付け量については特に制約はない。

つぎに、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層の構造について説明する。

図1に、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面の模式図の一例を示す。本発明の合金溶融化亜鉛めっき鋼板は、めっき層の中に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、AlとSiの複合酸化物、AlとMnの複合酸化物、SiとMnの複合酸化物、AlとSiとMnの複合酸化物の粒子の一種以上を、単独または複合して含有する構造である。めっき層がこのような構造であることにより、めっき層中の酸化物粒子によってFeとZnの合金化が促進され、鋼板全面にわたって均一に合金化

が起こり、Fe-Zn合金相が未形成である部分は鋼板全体の面積の10%未満となる。

めっき層のFe-Znの合金化程度の評価は、鋼板から分析点を無作為に選んで、めっき層の成分を定量し、めっき層の組成が、本発明の範囲であるFe濃度が7～15質量%の範囲になる場合を合格とする。分析方法について特に制約を設けるものではなく、下記の分析法および評価の例が本特許を限定するものでもない。分析法としては、例えばグロー放電発光分析法、蛍光X線分析法、X線マイクロアナリシス、透過電子顕微鏡によりめっき層中のFe濃度を定量するか、あるいはめっき層を溶解液で溶解して化学分析する方法を用いればよい。各分析点のサイズは、用いる分析方法に応じて最適なサイズを設定すればよい。また、1枚の鋼板当たりの分析点の数についても制約はないが、代表性のよい評価結果を得るために、1枚の鋼板に対して複数箇所を分析し、めっき層の組成が、本発明の範囲であるFe濃度が7～15質量%の範囲になる箇所が、全分析箇所のうち90%以上あることを確認する。そのため、分析点の数は1枚の鋼板について無作為に選定した箇所を5箇所以上分析することが望ましい。

例えば、以下のような評価方法を用いればよい。すなわち、めっき層のFe-Znの合金化程度の評価を、1枚の鋼板に対して分析点を無作為に10箇所選び、グロー放電発光分析法によってめっき層中のFe濃度を定量する。このとき、各分析点のサイズは直径5mmで一定とする。めっき層中のFe濃度が7～15質量%である箇所が9ヶ所以上ある場合を合格と判定し、これ以外の場合を不合格と判断し、めっき層中のFe濃度が、7質量%未満の箇所が2箇所以上ある場合を合金化が不足であるとして不合格と判定し、15質量%超の箇所が2箇所以上ある場合を合金化が過剰であるとする。

めっき層中に含有するAl酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、AlとSiの複合酸化物、AlとMnの複合酸化物、SiとMnの複合酸化物、AlとSiとMnの複合酸化物は、それぞれ、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートである。Si、Mn、Alは、鋼板成分として添加する元素であり、鋼板の熱処理工程においてそれが鋼板表層部で酸化物となって、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートを形成するため、容易にめっき層中に含有させることができる。前記酸化物粒子をめっき層中へ含有させる方法については後述する。

なお、めっき層のFeとZnの合金化を促進させるために、めっき層中に含有させる酸化物粒子としては、上記、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケート以外の酸化物であっても良いが、その場合は、その酸化物粒子をめっき浴に添加するか、その酸化物の主成分元素を鋼板に添加しなければならず、製造コストの上昇を招く。

めっき層中に含有する酸化物粒子の大きさは、平均直径0.01  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この理由は、酸化物粒子の平均直径が0.01  $\mu\text{m}$ 未満では、めっき層のFe-Znの合金化を均一に起こさせる効果が低下し、酸化物粒子の平均直径を1  $\mu\text{m}$ 超にすると、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の加工時に、酸化物粒子が割れの起点になりやすく、加工部の耐食性を劣化させるという、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する際に悪影響が現れやすいからである。

なお、本発明で言うところの酸化物粒子の平均直径とは、めっき

層の断面を観察して検出した酸化物粒子の平均の円相当径を指しており、酸化物粒子が球状であるか板状あるいは針状であるかなどの形状は問わない。

酸化物粒子の平均直径を測定する方法としては、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面を研磨する、または、FIB（集束イオンビーム加工装置）により加工して断面を露出させて試料を作製した後、走査型電子顕微鏡による観察、X線マイクロアナリシスによる面分析、オージェ電子分析法による面分析によって分析する方法が挙げられる。または、めっき層を含むように鋼板断面を薄片に加工した後、透過型電子顕微鏡によって観察しても良い。本発明に関しては、これらの分析法によって得られた画像データを画像解析して酸化物粒子の円相当径を算出し、その平均値が $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下であれば良く、観察した領域内に $0.01 \mu\text{m}$ 未満の粒子や $1 \mu\text{m}$ 超の粒子を含んでいても良い。

また、上記酸化物粒子のめっき層中の含有量については、特に制約は設けないが、めっき層中に $1 \times 10^8$ 個/ $\text{cm}^2$ 以上 $1 \times 10^{11}$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下の粒子密度で含有していることが好ましい。酸化物粒子の含有量が $1 \times 10^8$ 個/ $\text{cm}^2$ 未満の場合には、めっき層のFeとZnの合金化を促進し、鋼板全面にわたって均一に合金化する効果が期待できない場合があり、一方、 $1 \times 10^{11}$ 個/ $\text{cm}^2$ 超の過剰の酸化物粒子は、めっき層の剥離の原因になるからである。

つぎに、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について説明する。

本発明では、連続式溶融亜鉛めっき設備によって、上述の高強度鋼板に合金化溶融亜鉛めっきを行う。

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法では、連続式溶融亜鉛めっき設備の再結晶焼鈍工程において、鋼板が上記のような所

望の組織となるように加熱パターンを設定する。すなわち、還元炉で、鋼板を650～900°Cの2相共存領域で、30秒～10分間焼鈍する。還元炉内の雰囲気は、水素ガスを1～70質量%の範囲で含む窒素ガスとし、炉内に水蒸気を導入して雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 ( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ ) を調整する。本発明では、この再結晶焼鈍工程における上記加熱温度  $T$  (°C) に対して、還元炉の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 ( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ ) を、 $1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4}$  以上  $6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$  以下となるように調整する。

還元炉の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 ( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ ) を上記範囲に限定した理由は以下のとおりである。すなわち、本発明では、鋼板にSiを0.2質量%以上、Mnを0.1質量%以上含有するので、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$  が  $1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4}$  未満であると、鋼板表面に外部酸化膜が形成され、めっきの密着不良が起こるからである。また、本発明では、鋼板に添加するSiは3.0質量%以下、Mnは2.5質量%以下であるので、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$  が  $6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$  を超えると、ファイヤライトなどのFe酸化物が形成されるようになり、不めっきが発生するからである。上記方法で焼鈍することによって、鋼板表面から  $1.0 \mu\text{m}$  までの深さの領域に、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートの内部酸化物の一種以上を、単独または複合して含有する構造を形成することができる。

つづいて、めっき工程では、前記鋼板を毎秒2～200°Cの冷却速度で、350～500°Cの温度範囲に冷却して、5秒～20分間保持した後、Alが0.01質量%以上1質量%以下で残部がZnと不可避的不純物からなる溶融亜鉛めっき浴に浸漬してめっきを施す。このときのめっ

き浴の温度や浸漬時間には特に制約を設けることはなく、また、上記のめっき工程における加熱および冷却パターンの例が本発明を限定するものではない。

上記溶融亜鉛めっき後、合金化工程において、前記鋼板を450～600°Cの温度で、5秒～2分間保持し、FeとZnの合金化反応を起こすとともに、上記還元炉での焼鈍工程で鋼板表面に形成した内部酸化物をめっき層に移動させて、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の特徴である、めっき層中に酸化物粒子を含むめっき層構造を形成する。

上記めっき層構造を形成する際に、鋼板表面の内部酸化物は、必ずしも全てがめっき層中に移動する必要は無く、その一部が鋼板中に残留してもよい。

本発明では、めっき層中に含まれる酸化物粒子の作用によって、FeとZnの合金化が促進されるので、合金化工程での加熱温度ならびに保持時間は、上記の範囲で十分均一な合金化が行える。そのため、鋼板中のオーステナイト相が減少しないうちに合金化処理を終えることができるので、所望組織であるフェライト相、ベイナイト相、オーステナイト相の混合組織をもった鋼板が得られる。

## 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

表1に示す供試材鋼板を連続式溶融亜鉛めっき設備により、表2に示す条件にしたがって、再結晶焼鈍処理、めっき処理および合金化処理を行った。

表 1

試験材 記号	成分組成 (重量%)										備考
	C	Si	Mn	Al	P	S	Ti	Nb	Ni	Cu	
NA	0.1	1.2	1.3		0.004	0.003					本発明の範囲
A	0.1	0.2	1.6	0.1	0.005	0.006	0.02		0.6	0.2	本発明の範囲
B	0.1	0.2	1.5	0.7	0.005	0.007	0.02	0.01	0.01	0.2	本発明の範囲
C	0.1	1.5	1.5	0.03	0.005	0.006			0.002		本発明の範囲
D	0.05	1.4	2.3	0.3	0.005	0.007					本発明の範囲
E	0.1	1.5	0.5	0.2	0.004	0.006					本発明の範囲
F	0.1	0.1	1.4	0.4	0.006	0.003					比較例

表 2

処理条件番号	焼鈍温度(°C)	PH <sub>2</sub> O / PH <sub>2</sub>	備考
1	700	0.01	本発明例
2	700	0.0004	比較例
3	800	0.01	本発明例
4	800	0.03	本発明例
5	800	0.0004	比較例
6	800	0.0003	比較例
7	900	0.02	本発明例
8	900	0.0004	比較例

溶融亜鉛めっき浴は、浴温度を500°C、浴組成をAlが0.1質量%で残部がZnおよび不可避的不純物となるように調整した。還元炉の雰囲気は、H<sub>2</sub>ガスを10質量%添加したN<sub>2</sub>ガスに水蒸気を導入し、水蒸気導入量を調整して水蒸気分圧と水素分圧の比 (PH<sub>2</sub>O / PH<sub>2</sub>) を調整した。焼鈍温度とPH<sub>2</sub>O / PH<sub>2</sub>を表2に示した値に設定して、表

1に示した鋼板を再結晶焼鈍した後、めっき浴に浸漬し、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60 g / m<sup>2</sup>に調整した。合金化処理は、鋼板をN<sub>2</sub>ガス中で500°Cに加熱し、30秒間保持して行った。

鋼板の強度は、JIS Z 2201により評価し、490MPa以上を合格と判定した。鋼板の伸びは、JIS5号引張り試験片を採取してゲージ厚さ50mm、引張り速度10mm/分にて常温引張り試験を行って評価し、30%以上の伸びを示すものを合格と判定した。

めっき層内の酸化物粒子の評価は、めっき層断面を研磨して露出させ、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察および酸化物粒子の像撮影を行った。SEMによる上記の撮影像をデジタル化し、画像解析によって酸化物に相当する輝度をもった部分を抽出して2値化画像を作成し、作成した2値化画像に対してノイズ除去の処理を施した後、粒子ごとの円相当径を計測し、観察視野内で検出した粒子全体について円相当径の平均値を求めた。

めっき層のFe-Znの合金化程度の評価は、各鋼板に対して分析点を無作為に10箇所選び、グロー放電発光分析法によってめっき層中のFe濃度を定量した。各分析点のサイズは直径5mmで一定とした。めっき層中のFe濃度が7~15質量%である箇所が9ヶ所以上ある場合を合格と判定し、これ以外の場合を不合格と判断し、めっき層中のFe濃度が、7質量%未満の箇所が2箇所以上ある場合を合金化が不足であるとして不合格と判定し、15質量%超の箇所が2箇所以上ある場合を合金化が過剰であるとして不合格と判定した。

表3に、評価結果を示す。表3より、合金化溶融亜鉛めっきを施した試験材で、強度、伸び、合金化度のいずれも合格となるのは本発明例であって、比較例では強度と伸びは合格となるものの合金化度で不合格であったり、伸びと合金化度で合格であっても強度が不合格となつた。また、本発明例の合金化溶融亜鉛めっきを施した試

験材におけるめっき層中には、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、AlとSiの複合酸化物、AlとMnの複合酸化物、SiとMnの複合酸化物、AlとSiとMnの複合酸化物の一種以上の酸化物粒子を含有していることを確認した。

表 3

試験材 記号	処理条件 番号	めっき層中 酸化物粒子 の平均径 ( $\mu$ m)	強度評価	伸び評価	合金化度 評価	備考
NA	3	0.2	○	○	○	本発明例
NA	4	0.4	○	○	○	本発明例
NA	5	ND	○	○	×	比較例
NA	7	0.4	○	○	○	本発明例
NA	8	ND	○	○	×	比較例
A	3	0.4	○	○	○	本発明例
A	4	0.2	○	○	○	本発明例
A	5	ND	○	○	×	比較例
A	7	0.2	○	○	○	本発明例
A	8	ND	○	○	×	比較例
B	1	0.3	○	○	○	本発明例
B	2	ND	○	○	×	比較例
B	3	0.2	○	○	○	本発明例
B	4	0.2	○	○	○	本発明例
B	5	ND	○	○	×	比較例
B	6	ND	○	○	×	比較例
C	1	0.5	○	○	○	本発明例
C	2	ND	○	○	×	比較例
C	3	0.5	○	○	○	本発明例
C	4	0.5	○	○	○	本発明例
C	5	ND	○	○	×	比較例
C	6	ND	○	○	×	比較例
C	7	0.4	○	○	○	本発明例
C	8	ND	○	○	×	比較例
D	3	0.6	○	○	○	本発明例
D	4	0.5	○	○	○	本発明例
D	5	ND	○	○	×	比較例
D	6	ND	○	○	×	比較例
E	3	0.2	○	○	○	本発明例
E	4	0.2	○	○	○	本発明例
E	5	ND	○	○	×	比較例
E	6	ND	○	○	×	比較例
F	3	ND	○	×	○	比較例
F	4	ND	○	×	○	比較例
F	5	ND	○	×	○	比較例
F	6	ND	○	×	○	比較例

○：合格、×：不合格、ND：検出せず

## 産業上の利用可能性

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層中に酸化物粒子を含有することで、FeとZnの合金相の未形成部分の占める面積が、鋼板全体の面積の10%未満であり、強度と成形性に優れた鋼板であり、本発明の製造方法によれば、既存の連続式亜鉛めっき製造設備の操業条件の変更だけで低コストで製造できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 質量%で、

C : 0.05~0.40%、

Si : 0.2~3.0%、

Mn : 0.1~2.5%を含有し、さらに、

P : 0.001~0.05%、

S : 0.001~0.05%、

Al : 0.01%以上2%以下、

B : 0.0005%以上0.01%未満、

Ti : 0.01%以上0.1%未満、

V : 0.01%以上0.3%未満、

Cr : 0.01%以上1%未満、

Nb : 0.01%以上0.1%未満、

Ni : 0.01%以上2.0%未満、

Cu : 0.01%以上2.0%未満、

Co : 0.01%以上2.0%未満、

Mo : 0.01%以上2.0%未満

のうちの1種又は2種以上を含有し、残部をFeおよび不可避的不純物からなる鋼板の表面に、Fe濃度が7~15質量%、Al濃度が0.01~1質量%で、残部がZnと不可避的不純物からなるZn合金めっき層を有し、さらに、該めっき層中にAl酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、AlとSiの複合酸化物、AlとMnの複合酸化物、SiとMnの複合酸化物、AlとSiとMnの複合酸化物から選ばれる一種以上の酸化物粒子を、単独または複合して含有することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

2. 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミ

ニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートのいずれか一種以上であることを特徴とする請求項1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

3. 前記酸化物の粒子径の平均直径が、0.01～1 μmであることを特徴とする請求項1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

4. 前記鋼板の組織が、フェライト相、ベイナイト相、および残留オーステナイト相の複合組織を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかの項に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

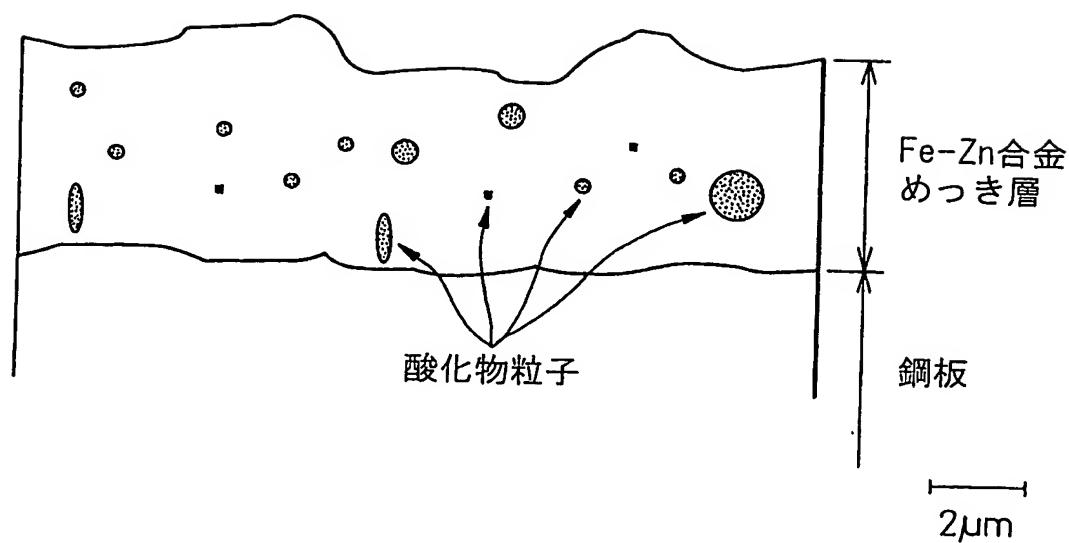
5. 請求項1に記載の成分からなる鋼板を、連続式溶融亜鉛めっき設備により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、該設備の還元炉における再結晶焼鈍工程での加熱温度Tを650°C以上900°C以下とし、さらに、該還元炉の雰囲気の水蒸気分圧PH<sub>2</sub>Oと水素分圧PH<sub>2</sub>との比PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>が、 $1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4}$ 以上 $6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$ 以下を満足する雰囲気に鋼板を通板して、鋼板の表面から1.0 μmまでの深さの領域に内部酸化物を形成し、次いで、溶融亜鉛めっき処理、合金化処理を順に行うことの特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

6. 前記内部酸化物が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートから選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項5に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

7. 前記酸化物の粒子径の平均直径が0.01～1 μmであることを特徴とする請求項5に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

8. 前記鋼板の組織が、フェライト相、ベイナイト相、および残留オーステナイト相の複合組織を有することを特徴とする請求項5～7のいずれかの項に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

Fig.1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004533

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1<sup>7</sup> C23C2/02, 2/06, 2/28, C22C38/00, C21D9/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> C23C2/00-2/40, C22C38/00, C21D9/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-290730 A (Kawasaki Steel Corp.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; column 7, line 25 to column 8, line 42; tables 1 to 8 (Family: none)	1-3, 5-7 4, 8.
Y	JP 2003-55751 A (Nippon Steel Corp.), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; column 12, lines 32 to 49 & WO 02/101112 A2 & JP 2003-105492 A & JP 2003-105513 A & JP 2003-171752 A	4, 8
A	JP 8-291367 A (Kawasaki Steel Corp.), 05 November, 1996 (05.11.96), Claims (Family: none)	3, 7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 June, 2004 (29.06.04)Date of mailing of the international search report  
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C 23 C 2/02, 2/06, 2/28, C 22 C 38/00, C 21 D 9/46

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C 23 C 2/00-2/40, C 22 C 38/00, C 21 D 9/46

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-290730 A (川崎製鉄株式会社) 2000. 10. 17, 特許請求の範囲, 第7欄第25行-第8欄第42行, 表1-8 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
Y	JP 2003-55751 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 02. 26, 特許請求の範囲, 第12欄第32-49行 & WO 02/101112 A2 & JP 2003-105492 A & JP 2003-105513 A & JP 2003-171752 A	4, 8
		4, 8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上との文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

29. 06. 2004

## 国際調査報告の発送日

13. 7. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 健悟

4 E 3134

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-291367 A (川崎製鉄株式会社) 1996. 11. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 7